

10/804103

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-105879

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 31/22	1 2 2			
	1 2 1 B			

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平6-242623	(71) 出願人	000231235 日本酸素株式会社 東京都港区西新橋1丁目16番7号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月6日	(72) 発明者	杉森 由章 山梨県北巨摩郡高根町下黒沢3054-3 日 本酸素株式会社内
		(72) 発明者	渡辺 忠治 山梨県北巨摩郡高根町下黒沢3054-3 日 本酸素株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 木戸 一彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有害ガスの検知剤

(57) 【要約】

【目的】 揮発性無機水素化物、揮発性無機ハロゲン化物、揮発性アミン化合物、有機金属化合物等、半導体製造工場等で一般的に使用されている有害成分に広く適用することができる検知剤を提供する。

【構成】 塩化ビスマスを変色成分とし、必要に応じて酸性又は塩基性指示薬と混合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビスマスを変色成分とすることを特徴とする有害ガスの検知剤。

【請求項2】 塩化ビスマスと、酸性又は塩基性指示薬との混合物を主成分とすることを特徴とする有害ガスの検知剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有害ガスの検知剤に関し、詳しくは、半導体製造工場等で取り扱われる有害ガス成分を検知するための検知剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体製造工場等では、揮発性無機水素化物、揮発性無機ハロゲン化物、揮発性アミン化合物や有機金属化合物等、悪臭や爆発の危険性あるいは人体への毒性等を有する様々なガスを取り扱っている。したがって、これらの有害ガスの漏洩防止や、これらの有害ガスを含む排ガスの除害等の措置が採られている。

【0003】前記有害ガスの漏洩防止や除害措置においては、これらの有害ガスが微量に存在するときでも検知するために、従来から、各種の検知剤が使用されており、例えば、有害ガスの漏洩を簡便に検知する一手段として、検知剤を充填した検知管による方法が知られている。また、前記有害ガスを含む排ガスを除害剤を充填した除害筒等で除害処理した後に、排ガスが適切に除害されていることを確認するためにも、検知剤を充填した検知管に処理後の排ガスを流通させることが行われている。

【0004】従来から、主としてシラン、アルシン、ホスフィン等の揮発性無機水素化物を検知するための検知剤については、盛んに研究開発が行われてきている。例えば、反応主成分が、金塩に、銅塩、ニッケル塩あるいは亜鉛塩を混合したもの（特開平2-32254号公報、同5-60126号公報、同5-226008号公報）、塩基性炭酸銅を反応主成分とするもの（特公平4-79576号公報）、有機酸の銅塩を反応主成分とするもの（特公平4-79577号公報）、第二銅塩とパラジウム塩との混合物を反応主成分とするもの（特公平4-79578号公報）、硝酸銅を反応主成分とするもの（特開平4-97752号公報）、酸性・塩基性指示薬を反応主成分とするもの（特開昭62-19765号公報）等、多数の検知剤が知られている。

【0005】しかし、有機金属化合物の検知剤については、第二銅塩と金塩との混合物を反応主成分としたものが特開平2-110369号公報、同2-110370号公報に記載されているが、開発が遅れているのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の種々の検知剤は、それぞれ一長一短があり、環境や検知対象ガス等

によって使い分けが必要であり、また、最近使用量が増大している有機金属化合物については、適正な検知剤が無い。

【0007】例えば、反応主成分に金塩を使うものは、光や熱に不安定で、変色し易く、判断を誤り易いという問題があり、特に、水素ガスによって還元されて黒変するという不都合がある。また、銅塩を反応主成分とするものは、変色感度が鈍く、特に、塩基性炭酸銅は、毒性が強く、取り扱いに注意を要する。

【0008】さらに、排ガスに有機金属化合物が含まれている場合は、排ガスの分析手段を必要とするなどの手間とコストを要するという問題もあった。

【0009】そこで本発明は、揮発性無機水素化物、揮発性無機ハロゲン化物、揮発性アミン化合物、有機金属化合物等、半導体製造工場等で一般的に使用されている有害ガス成分に広く適用することができる検知剤を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するため、本発明の有害ガスの検知剤は、塩化ビスマス（ $\text{BiCl}_3$ ）を変色成分とすることを特徴とするものであり、さらに、塩化ビスマスと、酸性又は塩基性指示薬との混合物を主成分とすることを特徴とするものである。

【0011】上記塩化ビスマスは、無色乃至白色の物質であり、これがアルシンやホスフィン等の揮発性無機水素化物に接触すると、速やかに黒色に変色する。また、塩化ビスマスは、化学的に安定な化合物で、毒性も無いので取り扱いも容易であり、水素ガスに接触しても変色することもない。

【0012】加えて、塩化ビスマスは、揮発性無機水素化物に限らず、塩化リンや塩化ヒ素等の揮発性無機ハロゲン化物、トリメチルアミン等の揮発性アミン化合物、さらに、金属アルキル化合物や金属アルコキシド等の有機金属化合物等に対しても検知能力を有している。

【0013】この塩化ビスマスは、粉末のまま、あるいは適宜な担体に担持させて使用することができ、通常は、これを少なくとも一部が透明な筒体（カラム）内に充填して用いる。

【0014】一方、塩化ビスマスは、単独で用いた場合、揮発性無機水素化物の一種であるシラン等のケイ素化合物に対しては、変色がやや鈍いが、塩化ビスマスに酸性又は塩基性指示薬を混合することによってケイ素化合物に対する感度の向上が図れる。したがって、排ガス中にシラン系化合物が含まれる可能性に応じて酸性又は塩基性指示薬の混合を選択すればよい。

【0015】なお、酸性又は塩基性指示薬としては、従来から広く用いられているものを使用することができ、例えば、メタニルエロー、チモールブルー、トロペオリンOO、2、2-ジニトロフェノール、メチルエロー、ブロモフェノールブルー、メチルオレンジ、コンゴーレ

ッド、アリザリンS、プロモクレゾールグリーン、2,5-ジニトロフェノール、メチルレッド、ラクモイド、p-ニトロフェノール、クロロフェノールレッド、プロモクレゾールパープル、プロモチモールブルー、フェノールレッド、ロゾール酸、ニュートラルレッド、クレゾールレッド、フェノールフタレイン、o-クレゾールフタレイン、チモールフタレイン、アリザリンエローG、トロペオリンO、ニトラミン、1,3,5-トリニトロベンゼン、キシレンシアノールFF、メチレンブルー、リトマス等を使用することができる。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を説明する。

#### 実施例1

塩化ビスマススをエタノールに溶解した後、シリカゲル（富士シリシア社製キャリアクト10、以下同じ）に含浸させ、40℃で5時間真空乾燥させて塩化ビスマススをシリカゲルに担持させた検知剤とした。このときの塩化ビスマスの含有量は1重量%であった。この検知剤を内径30mmのカラムに充填し、ホスフィンを含む水素ガスを流したところ、約1分で白色から黒色に変化した。

#### 【0017】実施例2

メチルオレンジを熱水に溶かしてシリカゲルに含浸させ、40℃で5時間真空乾燥させた後、さらに塩化ビスマスのエタノール溶液を含浸させ、40℃で5時間真空乾燥させて塩化ビスマスと指示薬との混合物からなる検知剤とした。

【0018】この検知剤を、実施例1と同様に内径30mmのカラムに充填し、ホスフィンを含む水素ガスを流したところ、約1分で黄色から赤黒色に変化した。また、シランを10ppm含む水素ガスを流したところ、約2分で黄色から赤色に変化した。

#### 【0019】実施例3

塩化ビスマスとフェノールフタレインとをエタノールに溶かしてシリカゲルに含浸させた後、40℃で5時間真空乾燥させ、塩化ビスマスと指示薬との混合物からなる検知剤とした。この検知剤を、実施例1と同様に内径30mmのカラムに充填し、ホスフィンを含む水素ガスを流したところ、約1分で白色から黒色に変化\* 40

有害ガス成分	検知剤1	検知剤2
アルシン	白→黒(1分)	黄→黒(1分)
ジクロロシラン	白→黒(5分)	黄→赤黒(3分)
三塩化ホウ素	白→黒(5分)	黄→赤黒(3分)
ターシャリーブチルアルシン	白→黒(2分)	黄→黒(2分)
トリメチルアルミニウム	白→黒(2分)	黄→黒(2分)

#### 【0026】実施例5

揮発性アミン化合物を含む有害ガスとして、アンモニア及びトリメチルアミンをそれぞれ10ppm含む水素ガスを用い、実施例3の検知剤の変色状況を観察した。そ※50

\*した。

#### 【0020】比較例1

塩化金酸と硫酸銅とを水に溶かし、シリカゲルに含浸させた後、40℃で5時間真空乾燥させて検知剤とした。このときの塩化金酸と硫酸銅の含有量は、それぞれ0.1重量%、1重量%であった。なお、塩化金酸の量が多いとすぐに黒変してしまうので、塩化金酸は少なめにしている。

【0021】この検知剤を、実施例1と同様に内径30mmのカラムに充填し、ホスフィンを含む水素ガスを流したが、白色から黒色に変化するまでに約30分を要した。また、シランを10ppm含む水素ガスの場合には、白色から黒色に変化するまでに約60分を要した。

#### 【0022】比較例2

塩基性炭酸銅をシリカゲルにまぶし、40℃で5時間真空乾燥させて検知剤とした。このときの塩基性炭酸銅の含有量は1重量%であった。この検知剤を、実施例1と同様に内径30mmのカラムに充填し、ホスフィンを含む水素ガスを流したが、薄緑色から黒色に変化するまでに約10分を要した。

#### 【0023】比較例3

硝酸銅を水に溶かし、シリカゲルに含浸させた後、40℃で5時間真空乾燥させて検知剤とした。このときの硝酸銅の含有量は1重量%であった。この検知剤を、実施例1と同様に内径30mmのカラムに充填し、ホスフィンを含む水素ガスを流したが、青色から黒色に変化するまでに約60分を要した。また、シランを10ppm含む水素ガスの場合も、青色から黒色に変化するまでに約60分を要した。

#### 【0024】実施例4

有害ガス成分として、揮発性無機水素化合物の内のアルシン、揮発性無機ハロゲン化合物の内のジクロロシラン及び三塩化ホウ素、有機金属化合物の内のターシャリーブチルアルシン及びトリメチルアルミニウムを、それぞれ10ppm含む水素ガスを用い、実施例1の検知剤（検知剤1）及び実施例2の検知剤（検知剤2）の変色状況を観察した。その結果を次に示す。

#### 【0025】

※の結果、アンモニア及びトリメチルアミンのいずれの場合も、約2分で白色から桃色に変化した。

#### 【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の塩化ビス

5

マスを変色成分とする有害ガスの検知剤は、必要に応じて酸性又は塩基性指示薬と混合して用いることにより、揮発性無機水素化物、揮発性無機ハロゲン化物、揮発性

6

アミン化合物や有機金属化合物等の各種有害ガス成分を確実に検知することができ、また、化学的に安定な化合物で、毒性も無いので取り扱いも容易である。

PAT-NO: JP408105879A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08105879 A  
TITLE: DETECTION AGENT OF HAZARDOUS GAS  
PUBN-DATE: April 23, 1996  
INVENTOR-INFORMATION: SUGIMORI, YOSHIAKI; WATANABE, TADAHARU  
ASSIGNEE-INFORMATION: NIPPON SANSO KK  
APPL-NO: JP06242623  
APPL-DATE: October 6, 1994  
INT-CL (IPC): G01N031/22, G01N031/22  
ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a detection agent which can be widely applied to a hazardous gas constituent by using bismuth chloride as a discoloration constituent.

CONSTITUTION: Bismuth chloride is a colorless or white substance and is discolored to black when it contacts volatile inorganic hydride such as arsine or phosphine. Also, it detects volatile inorganic halide such as phosphor chloride and arsenic chloride, volatile amine compound such as trimethylamine, and organic metal compound such as metal alkyl compound and metal alcoxide. Bismuth chloride is chemically stable and is not toxic and is filled into a column as a power or is carried on a proper carrier. Also, acid or base indicator is mixed with bismuth chloride, thus especially improving the detection sensitivity for silicon compound such as silane.

---

#### FULL CONTENTS

---

##### [Claim(s)]

[Claim 1] The detection agent of the harmful gas characterized by using bismuth chloride as a discoloration component.

[Claim 2] The detection agent of the harmful gas characterized by using the mixture of bismuth chloride, and an acidity or a basic indicator as a principal component.

---

##### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the detection agent for detecting in detail the harmful gas component dealt with in a semiconductor mill etc. about the detection agent of harmful gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] Various gas which has an offensive odor, the danger of explosion or the toxicity to a human body, etc., such as volatile inorganic matter hydride, volatile inorganic matter halide, a volatile amine compound, and an organometallic compound, is dealt with in the semiconductor mill in recent years. Therefore, measures, such as disclosure prevention of these harmful gas and damage elimination of the exhaust gas containing these harmful gas, are taken.

[0003] In disclosure prevention and the damage elimination measure of said harmful gas, even when these harmful gas exists in a minute amount, in order to detect, it is considered as a way stage which various kinds of detection agents are used, for example, detects disclosure of harmful gas simple from the former, and the method of depending on the indicator tube filled up with the detection agent is known. Moreover, after carrying out damage elimination treatment of the exhaust gas containing said harmful gas by the damage elimination pipe filled up with the damage elimination agent, also in order to check that exhaust gas is eliminated appropriately, circulating the exhaust gas after processing to the indicator tube filled up with the detection agent is performed.

[0004] From the former, research and development have been briskly done about the detection agent for mainly detecting volatile inorganic matter hydride, such as Silang, arsine, and phosphine. For example, the thing with which the reaction principal component mixed copper salt, nickel salt, or zinc salt to gold salt (JP,H2-32254,A, a 5-60126 gazette, 5-226008 gazette), What uses basic copper carbonate as a reaction principal component (JP,H4-79576,B), What uses copper salt of an organic acid as a reaction principal component (JP,H4-79577,B), What uses the mixture of cupric salt and palladium salt as a reaction principal component (JP,H4-79578,B), The detection agent of a large number, such as what uses copper nitrate as a reaction principal component (JP,H4-97752,A), and a thing (JP,S62-19765,A) which uses acidity and a basic indicator as a reaction principal component, is known.

[0005] However, although what used the mixture of cupric salt and gold salt as the reaction principal component is indicated in JP,H2-110369,A and a 2-110370 gazette about the detection agent of the organometallic compound, the actual condition is that development is behind.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Said conventional various detection agents have merits and demerits, respectively, and there is no proper detection agent about the organometallic compound in which proper use is required for and the amount used has been increasing with environment, detection target gas, etc. recently.

[0007] For example, the thing using gold salt is unstable with light or heat, it is easy to become a reaction principal component, there is a problem of being easy to mistake judgment, and there is un-arranging [ of it being returned by hydrogen gas and discolored especially in black ]. Moreover, what uses copper salt as a reaction principal component has blunt discoloration sensitivity, especially basic copper carbonate has strong toxicity, and handling takes cautions to it.

[0008] Furthermore, when the organometallic compound was contained in exhaust gas, there was also a problem of requiring time and effort and cost, such as needing the tools of analysis of exhaust gas.

[0009] Then, this invention aims at offering a detection agent widely applicable to the harmful gas component currently generally [ volatile inorganic matter hydride, volatile inorganic matter halide, a volatile amine compound, an organometallic compound, etc. ] used in a semiconductor mill etc.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the detection agent of the harmful gas of this invention is characterized by using bismuth chloride ( $\text{BiCl}_3$ ) as a discoloration component, and is further characterized by using the mixture of bismuth chloride, and an acidity or a basic indicator as a principal component.

[0011] The above-mentioned bismuth chloride is a colorless or white substance, and if this contacts volatile inorganic matter hydride, such as arsine and phosphine, it will be discolored black promptly. Moreover, bismuth chloride is not discolored even if it is a stable compound chemically, handling is also easy since there is also no toxicity, and it contacts hydrogen gas.

[0012] In addition, bismuth chloride has detectability also to organometallic compounds, such as metal alkyl compound metallurgy group alkoxide, etc. in volatile amine compounds, such as volatile inorganic matter halide, such as not only volatile inorganic matter hydride but a phosphorous chloride, and an arsenic chloride, and trimethylamine, and a pan.

[0013] It can be used making a proper carrier with powder able to support this bismuth chloride, and this is usually filled up with and used for it into a cylinder (column) at least with a transparent part.

[0014] On the other hand, bismuth chloride can aim at improvement of sensitivity to a silicon compound by mixing acidity or a basic indicator to bismuth chloride to silicon compounds, such as Silang which is a kind of volatile inorganic matter hydride, although discoloration is slightly blunt, when it uses independently. Therefore, what is necessary is just to choose mixing of acidity or a basic indicator according to a possibility that the Silang system compound is contained in exhaust gas.

[0015] In addition, what is widely used from the former as acidity or a basic indicator can be used. For example, meta-nil yellow, thymol blue, sodium para diphenylaminoazobenzene sulfonate, 2, and 2-dinitrophenol, Methyl yellow, Bromophenol Blue, methyl orange, Congo Red, Alizarin S, bromocresol green, 2, 5-dinitrophenol, Methyl Red, RAKUMOIDO, p-nitrophenol, Chlorophenol Red, Bromocresol purple, bromothymol blue, Phenol Red, Rosolic acid, neutral red, cresol red, phenolphthalein, o-cresol phthalein, thymolphthalein, alizarin yellow GG, Tropeoline O, nitramine, 1,3,5-trinitrobenzene, xylene cyanol FF, methylene blue, litmus, etc. can be used.

[0016]

[Example] The work example and comparative example of this invention are explained hereafter.

After dissolving work-example 1 bismuth chloride in ethanol, the silica gel (it is [ the carry act 10 by Fuji SHIRISHIA and the following ] the same) was infiltrated, and it was considered as the detection agent which carried out suction drying at 40 degrees C for 5 hours, and made the silica gel support bismuth chloride. The content of bismuth chloride at this time was 1 weight %. The column with an inside diameter of 30mm was filled up with this detection agent, and when hydrogen gas containing 10 ppm of phosphine was passed, it changed black about 1 minute after white.

[0017] After having melted work-example 2 methyl orange to hot water, infiltrating the silica gel and carrying out suction drying at 40 degrees C for 5 hours, the ethanol solution of bismuth chloride was infiltrated further and it

was considered as the detection agent which is made to carry out suction drying at 40 degrees C for 5 hours, and consists of a mixture of bismuth chloride and an indicator.

[0018] The column with an inside diameter of 30mm was filled up with this detection agent like the work example 1, and when hydrogen gas containing 10 ppm of phosphine was passed, it changed to red black about 1 minute after yellow. Moreover, when hydrogen gas including 10 ppm of Silang was passed, it changed to red about 2 minutes after yellow.

[0019] After melting work-example 3 bismuth chloride and phenolphthalein to ethanol and infiltrating a silica gel, suction drying was carried out at 40 degrees C for 5 hours, and it was considered as the detection agent which consists of a mixture of bismuth chloride and an indicator. The column with an inside diameter of 30mm was filled up with this detection agent like the work example 1, and when hydrogen gas containing 10 ppm of phosphine was passed, it changed black about 1 minute after white.

[0020] After melting comparative example 1 chlorauric acid and copper sulfate in water and infiltrating a silica gel, suction drying was carried out at 40 degrees C for 5 hours, and it was considered as the detection agent. The chlorauric acid at this time and the content of copper sulfate were 0.1 weight % and 1 weight %, respectively. In addition, since it will be discolored in black shortly after there is much quantity of chlorauric acid, chlorauric acid is lessened slightly.

[0021] The column with an inside diameter of 30mm was filled up with this detection agent like the work example 1, and although hydrogen gas containing 10 ppm of phosphine was passed, about 30 minutes was taken to change from white black. Moreover, in the case of hydrogen gas including 10 ppm of Silang, about 60 minutes was taken to change from white black.

[0022] Comparative example 2 basic copper carbonate was sprinkled on the silica gel, suction drying was carried out at 40 degrees C for 5 hours, and it was considered as the detection agent. The content of basic copper carbonate at this time was 1 weight %. The column with an inside diameter of 30mm was filled up with this detection agent like the work example 1, and although hydrogen gas containing 10 ppm of phosphine was passed, about 10 minutes was taken to change from a light green color black.

[0023] After melting comparative example 3 copper nitrate in water and infiltrating a silica gel, suction drying was carried out at 40 degrees C for 5 hours, and it was considered as the detection agent. The content of copper nitrate at this time was 1 weight %. The column with an inside diameter of 30mm was filled up with this detection agent like the work example 1, and although hydrogen gas containing 10 ppm of phosphine was passed, about 60 minutes was taken to change from blue black. Moreover, about 60 minutes was taken to change from blue black also in hydrogen gas including 10 ppm of Silang.

[0024] As work-example 4 harmful gas component The dichlorosilane of arsine of the volatile inorganic matter hydride, and the volatile inorganic matter halide, and boron trichloride, The discoloration situation of the detection agent (detection agent 1) of a work example 1 and the detection agent (detection agent 2) of a work example 2 was observed using the hydrogen gas which contains tertiary butyl arsine of the organometallic compounds, and 10 ppm of trimethylaluminums, respectively. The result is shown below.

[0025]

Harmful gas component Detection agent 1 Detection agent 2 Arsine White -> black (1 minute) Yellow -> black (1 minute)

Dichlorosilane White -> black (5 minutes) Yellow -> \*\*\*\* (3 minutes)

Boron trichloride White -> black (5 minutes) Yellow -> \*\*\*\* (3 minutes)

Tertiary butyl arsine White -> black (2 minutes) Yellow -> black (2 minutes)

Trimethylaluminum White -> black (2 minutes) Yellow -> black (2 minutes)

[0026] As harmful gas containing a work-example 5 volatile-amine compound, the discoloration situation of the detection agent of a work example 3 was observed using the hydrogen gas which contains ammonia and 10 ppm of trimethylamine, respectively. As a result, in any [ of ammonia and trimethylamine ] case, it changed to pink about 2 minutes after white.

[0027]

[Effect of the Invention] The detection agent of the harmful gas which uses bismuth chloride of this invention as a discoloration component as explained above, By mixing with acidity or a basic indicator and using if needed, various harmful gas components, such as volatile inorganic matter hydride, volatile inorganic matter halide, a volatile amine compound, and an organometallic compound, are certainly detectable. Moreover, it is a stable compound chemically, and since there is also no toxicity, handling is also easy.

-----